



TITLE:

STUDIES ON POLY-MERIZATION OF OLEFIN OXIDES(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nakaniwa, Mikio

CITATION:

Nakaniwa, Mikio. STUDIES ON POLY-MERIZATION OF OLEFIN OXIDES.
京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213337>

RIGHT:

氏 名	中 庭 幹 雄
	なか にわ みき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 340 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON POLY-MERIZATION OF OLEFIN OXIDES

(オレフィンオキシドの重合に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教授 古川 淳二 教授 三枝 武夫 教授 熊田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は8章より成り、窒素と酸素との結合をもつニトロ、ニトロソ、アゾキシ、N—ニトロソ化合物と金属アルキルとの反応生成物をアルキレンオキシドの新しい触媒として研究したものである。

第1章では数多くの窒素—酸素化合物とジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウムとの反応生成物の触媒能を総括的に調べたもので、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、エピクロルヒドリンやアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラルの重合触媒として極めてすぐれた性質をもつことを発見したことをのべている。

第2章以下はこれらの触媒の活性種の詳細な研究結果をのべている。すなわち、まず、ニトロメタンとジエチル亜鉛との反応生成物の研究において、ニトロメタンとジエチル亜鉛の比が0.65で活性が最大になること、この点でエチル亜鉛結合の半分しか反応せず、残りは触媒と結合することを化学分析、赤外スペクトル、NMR より明らかにした。ニトロメタンも触媒熟成中に反応し、メタゾン酸亜鉛塩に変化していることも判ったが、このものは重合活性はない、結局、ニトロメタンが脱水縮合するとき生ずる水とジエチル亜鉛反応物ができ、これが触媒となると結論した。この触媒が非常に高い重合度のポリマーを与えるのは、ニトロメタンは容易にはジエチル亜鉛とは反応しないが、一旦反応熟成した後は活性水素としては弱いので連鎖移動などの副反応を起さないためとしている。

第3章はアゾキシベンゼン・ジエチル亜鉛系触媒の研究であって、1:1の割合のとき、エチレンオキシドの良好な重合触媒となる。反応生成物を加水分解すると、ヒドラゾベンゼンやN,N'—ジエチルヒドラゾベンゼンやその誘導体であるテトラヒドロシノリンを生じていることを知ったが、これらの反応生成物は直接の活性種ではなく、生成する水とジエチル亜鉛との反応物が主活性種であるとのべている。

第4章はN—ニトロソジメチルアニリンとジエチル亜鉛系触媒の研究で、このときは触媒系は不均一系で、広い成分割合にわたって高重合物を与えること、このときも80°C 以上に熟成するとエタンを発生してジエチル亜鉛と反応して、活性種を与えることを明らかにしている。

第5章はジエチル亜鉛・水系触媒の研究である。この触媒は以前から研究が多いが、生成物の見かけの分析のみで、詳細な研究はなかった。著者はこの触媒を熟成後、凍結乾燥したところ、未反応のジエチル亜鉛が多量回収されること、しかも残渣は酸化亜鉛ではなく、多量のエチル亜鉛結合をふくむことを見出した。この結合固定したエチル亜鉛結合は生成酸化亜鉛結合と定量的に比例しており、触媒活性も酸化亜鉛結合よりも固定エチル亜鉛結合と平行していることをのべている。すなわち、前者ではジエチル亜鉛と水の仕込比も関与するが、後者はそれに関係なく触媒活性と平行している。また、普通調製した触媒中には多量の未反応ジエチル亜鉛がふくまれており、これを除去しないと多量のオリゴマーを生成することをのべている。つまり、ジエチル亜鉛・水系触媒の調整条件は酸化亜鉛結合と結合したエチル亜鉛結合を残し、なおかつ未反応のジエチル亜鉛をとり除くことであることを明らかにした。

第6章では固定エチル亜鉛結合が重合活性に必要なことを明らかに示すため不整炭素をもつ(+)—2—メチルブチル亜鉛と水から触媒をつくり、これが重合活性をもつだけでなく、不整誘導重合をすることを明らかにし、アルキル亜鉛結合が触媒と結合して、これが生長反応に関与することを証明した。第7章もトリ、ジ、モノフェニルカルビールとジエチル亜鉛との触媒にてアルコキシル基のハメット定数と活性が比例することをのべている。

第8章はフェニルジオキソランの重合にて炭化水素のポリマーを得たが、これは一旦ベンズアルデヒドができ、この縮合によることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

エチレンオキシドやプロピレンオキシドの重合触媒としてはジエチル亜鉛と水、アルコールなどの活性水素化合物との反応物が提案され、すでに工業的にも利用されている。著者は一見活性水素化合物と思われる芳香族ニトロソ化合物、アゾキシ化合物も優秀な助触媒となることを見出した。とくにこれらの触媒は重合度の著しく高いポリマーを与え 50dl/g というような文献上珍しい高い値を示すものも得られた。そこでこの触媒を詳細に研究を行なった。その結果、これらの触媒系でも高温で熟成中ジエチル亜鉛と助触媒が反応して助触媒は脱水縮合していることを認めた。しかし、この脱水縮合物自身は触媒活性はなく、結局、このとき生ずる水とジエチル亜鉛との反応生成物が活性種になると推察した。このことはとくにニトロメタンとジエチル亜鉛の反応生成物を詳細に調べ、エタンガスを生じ、一方ニトロメタンは2分子縮合し、メタゾン酸亜鉛となることを明らかにした。結局、このように高温熟成によってのみジエチル亜鉛と反応して水を与える化合物は一旦触媒を生成すると活性が安定しており、また水素イオンによる連鎖移動などの副反応がないため、極めて高い重合度のポリマーを与えるのであろうと推論している。

この研究に関連して、従来のジエチル亜鉛・水系触媒をさらに詳しく研究している。その結果、反応生成物中には未反応のジエチル亜鉛がふくまれており、これを凍結乾燥で除くと活性が著しく上ること、この未反応ジエチル亜鉛が存在するとオリゴマーが多くできることを明らかにした。また、凍結乾燥した反応生成物は酸化亜鉛を主とするが、これに亜鉛と結合したエチル基が定量的に固定していること、また触媒活性はこの固定エチル基と比例し、これを指標にとると仕込の水の割合に無関係となることを明らかにした。すなわち、活性種としては単なる酸化亜鉛結合ではなく、それとエチル基が結合したものであろう

と考えている。これをさらに明らかにするため不整炭素をもつアルキル亜鉛と水とから触媒をつくり、これが触媒活性をもつだけでなく、不整誘導重合を起すことを見出し、アルキル基が生長反応の段階に関与していることを明らかにした。

以上この論文はジエチル亜鉛・水系の触媒の複雑な挙動を解明するとともに、副作用のない高重合触媒系として新しく窒素酸素結合をもつ助触媒を提案したもので、工業上、学術上寄与するところがすくなくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。